

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-017291

(43)Date of publication of application : 26.01.1993

(51)Int.Cl.

C30B 29/04
C30B 25/18
H01L 21/205

(21)Application number : 03-164448

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.07.1991

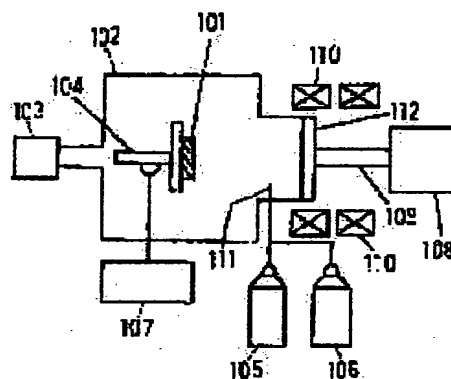
(72)Inventor : DEGUCHI MASAHIRO
HIRAO TAKASHI
KITAHATA MAKOTO

(54) TREATMENT OF SUBSTRATE FOR DEPOSITION OF DIAMOND THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the method for treating a substrate for deposition of a diamond thin film which allows the deposition of the additionally improved crystalline diamond thin film by removing the impurities and oxide films existing on the surface of the substrate for deposition of the diamond thin film, thereby cleaning the surface.

CONSTITUTION: A magnetic field is impressed by an electromagnet 110 to the gaseous hydrogen introduced into a vacuum chamber 102 and the substrate for deposition of the diamond thin film is exposed to an atmosphere contg. the hydrogen free radicals or ions generated by acting the electromagnetic waves from a microwave oscillator 108 to this gas.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.03.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-17291

(43)公開日 平成5年(1993)1月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04	Q	7821-4G		
25/18		9040-4G		
H 0 1 L 21/205		7454-4M		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-164448

(22)出願日 平成3年(1991)7月4日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 出口 正洋

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 平尾 孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 北畠 真

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

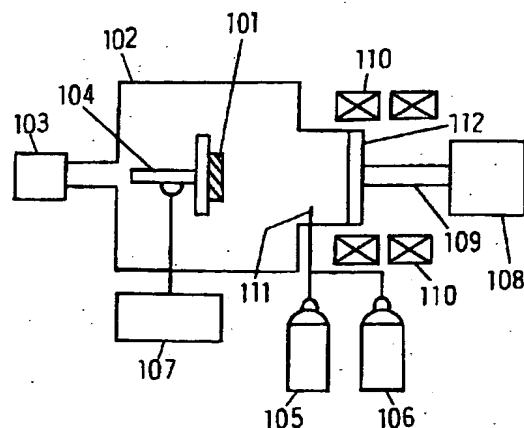
(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法

(57)【要約】

【目的】 ダイヤモンド薄膜堆積用基板表面に存在する不純物や酸化膜を除去し清浄化を図ることによって、より改善された結晶性のダイヤモンド薄膜の堆積を可能にするためのダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法を提供する。

【構成】 真空槽102内に導入した水素ガスに、電磁石110により磁界を印加し、マイクロ波発振器108からの電磁波を作用させて生じた水素ラジカルないしイオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空槽内で、ダイヤモンド薄膜堆積用基板を水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中に晒すことからなるダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法。

【請求項2】 真空槽内に導入した水素ガスに、電磁波を作用させることによって生じた水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒すことからなるダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法。

【請求項3】 真空槽内に導入した水素ガスに、熱を作用させることによって生じた水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒すことからなるダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法。

【請求項4】 真空槽内に導入した水素ガスに、電磁波及び熱を複合的に作用させることによって生じた水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒すことからなるダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法。

【請求項5】 電磁波が、マイクロ波である請求項2または4のいずれかに記載のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法。

【請求項6】 電磁波が、光である請求項2または4のいずれかに記載のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法。

【請求項7】 水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒す際に、同時に磁場を印加することからなる請求項1から4のいずれかに記載のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法。

【請求項8】 水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒す際に、同時に基板台に直流電圧を印加することからなる請求項1から4のいずれかに記載のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子工業における半導体や絶縁体及びコーティング膜などに用いられるダイヤモンド薄膜を堆積する場合に用いる基板の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、CVD法（化学気相成長法）などの方法によりダイヤモンド薄膜を基板上に堆積することにより得られるダイヤモンド薄膜は電子工業における半導体や絶縁体及びコーティング膜などに用いられ、工業的に注目されている。

【0003】 ダイヤモンド薄膜を堆積する場合に一般的に結晶性の良い良質な薄膜を堆積するには、単に成長法のみを検討するのではなく、基板素材表面の状態や清浄

性の影響などを考慮する必要から、膜を成長させる基板素材の表面処理方法などをうまく選択しなければならない。

【0004】 現在、ダイヤモンド薄膜の堆積において用いられている基板の処理方法としては、有機溶剤や純水などによる洗浄やフッ化水素による酸化膜の除去などが行われているのみである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 結晶性が良く、また欠陥の少ないダイヤモンド薄膜を堆積するには、堆積時において清浄な基板表面を得なければならない。しかし、従来行なわれてきた方法はある程度の清浄性は得られているが、より高度な薄膜形成において汚れの除去の点及び酸化膜除去の点において不十分なものであった。

【0006】 以上のように、これまで行なわれてきた基板素材の表面処理方法は良質のダイヤモンド薄膜を堆積するための処理方法として要求を満たすものではなく、よりレベルの高い基板の処理方法が必要とされていた。

【0007】 本発明は基板素材表面に存在する不純物や酸化膜を除去し清浄化を図ることによって、より改善された結晶性のダイヤモンド薄膜の堆積を可能にするためのダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法は、真空槽内で、ダイヤモンド薄膜堆積用基板を水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中に晒すことからなる。

【0009】 また、第2の発明のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法は、真空槽内に導入した水素ガスに、電磁波を作用させることによって生じた水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒すことからなる。

【0010】 第3の発明のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法は、真空槽内に導入した水素ガスに、熱を作用させることによって生じた水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒すことからなる。

【0011】 第4の発明のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法は、真空槽内に導入した水素ガスに、電磁波及び熱を複合的に作用させることによって生じた水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒すことからなる。

【0012】 前記第2または第4のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法の発明の構成においては、電磁波が、マイクロ波である事が好ましい。また、前記第2または第4のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法の発明の構成においては、電磁波が光である事が好ましい。

【0013】 また、前記第1から第4のダイヤモンド薄

膜堆積用基板の処理方法の発明の構成においては、水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒す際に、同時に磁場を印加することが好ましい。

【0014】また、前記第1から第4のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法の発明の構成においては、水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒す際に、同時に基板台に直流電圧を印加するが好ましい。

【0015】

【作用】真空下で水素ガスに電磁波や熱を独立的にあるいは複合的に作用させると、それらのエネルギーによって水素ガスが分解し、反応性に富んだ水素ラジカルあるいは水素イオンが生成する。これらの生成物の雰囲気にダイヤモンド薄膜堆積用基板として用いる素材を晒すことにより、前記基板表面上に存在する不純物や酸化膜などは反応作用やエッチング作用を受け、除去される。それ故に、基板表面は清浄化され、その上に堆積されるダイヤモンド膜は不純物や酸化膜などの影響を受けることがなく、結晶性の良いダイヤモンド薄膜の成長を行なうことが可能となる基板が提供できる。

【0016】また、第2の発明の如く、真空槽内に導入した水素ガスに、電磁波を作用させることによって生じた水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒すことによって、同じ装置を用いて引き続いてプラズマCVD法などによるダイヤモンド薄膜の形成を行うことができ、また、熱により高温で変化を受けやすい基板を用いた場合に基板のダメージが少ない。

【0017】第3の発明の如く、真空槽内に導入した水素ガスに、熱を作用させることによって生じた水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒すことによって、同じ装置を用いて引き続いて熱CVD法などによるダイヤモンド薄膜の形成を行うことができる。

【0018】第4の発明の如く、真空槽内に導入した水素ガスに、電磁波及び熱を複合的に作用させることによって生じた水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒すことにより、水素ガスの分解効率が高められより効率良く水素ラジカルないしは水素イオンを発生させることが可能となる。

【0019】また、第5のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法の発明においては、電磁波としてマイクロ波を用いているので、パワー密度が高く、水素ガスの分解効率が良好となる。

【0020】また、第6のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法の発明において、電磁波として光を用いているので、マイクロ波や熱に比べて基板の損傷などの影響をより少なくすることができる。

【0021】また、第7のダイヤモンド薄膜堆積用基板

の処理方法の発明においては、水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒す際に、同時に磁場を印加するので、より効率良く水素ラジカルや水素イオンを発生させることができる。

【0022】また、前記第8のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法の発明においては、水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒す際に、同時に基板台に直流電圧を印加するので、特に発生した水素イオンが基板に効率良く照射される。

【0023】

【実施例】以下、本発明の理解を容易にするため、実施例を用いてより詳細に本発明を説明する。

【0024】図1は電磁波を用いて水素イオンないしは水素ラジカルを含む雰囲気を生成させ、ダイヤモンド薄膜用基板の処理を行なうための装置の一例の概略図である。その構成について以下に説明する。

【0025】まず、真空槽102には前記真空槽102内を真空にするための真空ポンプ103並びに水素ガス及びダイヤモンド薄膜の原料となるメタンガス等の原料ガスを導入するガス導入口111、そのガスを分解するための電磁波として用いるマイクロ波を導入するための石英ガラスからなる窓112が取り付けられている。マイクロ波発振器108より発生したマイクロ波は導波管109を経て、窓112に達し、真空槽102内に導かれる。基板101は、基板加熱が可能ないようにヒーターが組み込まれた基板台104の上に設置される。110は必要に応じて磁場を印加するための電磁石であり、また107は基板台104に必要に応じて直流電圧を印加するための直流電源である。また、105は水素ガスボンベ、106はメタンガス等のダイヤモンド薄膜形成用の原料ガスボンベである。

【0026】かかる装置の場合に基板としてはダイヤモンド薄膜形成用基板であれば、いかなる素材のものでも良く、例えばシリコン、銅、ダイヤモンド等が挙げられるが、通常シリコンが好ましく用いられる。基板の厚さは特に限定するものではないが通常400～600μm程度のものが用いられる。基板温度は、通常400～900℃程度が好ましい。

【0027】また、真空槽内の水素ガスの圧力は通常10～4～50Torr程度が好ましく採用される。更に磁場を印加してECR条件を生じさせて水素ガスの分解効率を上げる場合は低い方が好ましい。

【0028】また、磁場を印加する場合、その強度は、例えば用いるマイクロ波その他の電磁波の波長によって異なるが、いわゆるECR条件（電子共鳴）が生ずる近辺が水素ガスの分解効率が前記共鳴によりより高くなるので好ましく、例えば2.45GHzのマイクロ波を用いた場合の電子共鳴が生ずる磁場の強度は875ガウスである。

【0029】また、基板台に直流電圧を印加する場合は、特に限定するものではないが、通常、50～150 V程度の電圧が印加される。尚、本発明方法により、基板の処理をした後、ダイヤモンド薄膜を気相成長法で処理された基板上に形成する場合には、原料ガスとしてメタンガスが代表的であるが、その他一酸化炭素、メタノール、エタノール等と水素ガスを併用して用いることもできる。

【0030】尚、この装置を用いたより具体的な実施例については、以下に示す（実施例1）に記載した。図2は水素ガスに作用させる電磁波として光を用いた場合の装置の一例である。

【0031】その構成は基本的には図1と同様であるが、マイクロ波発振器の代わりにレーザー光源201から発せられた光を導入する窓202が取り付けられている。図1と同一の部分については同一の符号を付したので、説明を省略する。

【0032】光としては水素ガスに吸収される波長の光であれば何でも良く、紫外線近傍の比較的短波長の光が好ましい。レーザー光を用いる場合にはその強度は大きいほうが好ましく、特に限定するものではないが、通常5～20 W/cm² 相当のパワーのものが用いられる。その他の条件は、上記図1の説明で記載した条件とほぼ同様であるので説明を省略する。

【0033】図3は熱を用いて水素ガスを分解し、基板の処理を行なうための装置の一例の概略図である。基板101の上方には水素ガスを熱分解するためのフィラメント301が設置されている。このフィラメント301は特に限定するものではないが基板101からおよそ1～10 mm程度、特に好ましくは3 mm前後離れた位置に設けられている。その他図1と同一の部分については同一の符号を付したので、説明を省略する。

【0034】かかる熱分解法を採用する場合は、フィラメント301の温度は通常1000～2500℃程度であり、真空槽に導入される水素ガスの圧力は10～100 Torr程度が、効率が良いので好ましい。また、その他の条件は、図1で説明した条件とほぼ同様であるので説明を省略する。

【0035】図4は以上の方法を複合的に行なうための装置すなわち、熱分解と、マイクロ波、レーザー光による分解を併用する場合に用いる装置の一例の概略図である。図1～3と同じ部分については同じ符号を付した。

【0036】このような装置を用いて、電磁波と熱により水素を分解して水素ラジカルないしは水素イオンを発生させる場合には、真空槽102内に導入される水素ガスの圧力は、1～50 Torr程度が効率の点から好ましい。特に磁場を併用する場合には10⁻⁴～10 Torr程度の低い圧力でECR条件が生じるような条件下で行うことが、効率の上からは好ましい。基板温度は400～900℃、熱を併用して加熱分解を行う場合はフィラメン

ト301の温度は1000～2500℃程度が好ましく、また、その他の条件は、図1～3で説明した条件とほぼ同様であるので説明を省略する。

【0037】（実施例1）基板101として、厚さ500 μmのシリコンを使用し、図1に示した装置を用いて基板処理を実施した結果について述べる。まず、真空ポンプ103によって槽内を十分に真空排気し、シリコン基板を所定の温度（850℃）に加熱した後に、ガス導入口111より水素ガスを導入した。そして、槽内の圧力を10⁻⁴Torr程度で一定に保った後、マイクロ波導入窓付近に設置された電磁石により磁場を印加させながら、マイクロ波（800 W）を水素ガスに作用させた。この時、同時に磁場を印加するのは、マイクロ波による水素ガスの分解効率を上げるためである。このようにしてマイクロ波を作用された水素ガスはプラズマ状となり、反応性に富んだイオンやラジカルを生成する。これらの生成物は拡散及び発散磁界によって基板素材に到達し、シリコン基板表面で反応すると考えられる。このような処理を5～30分間行なうことによる基板表面の変化をRHEED法（高速電子線反射回折法）によって観察した結果、処理後は平滑でクリーンなシリコン面を示すストリーク状の回折パターンが得られ、処理前に残存していた酸化膜が除去されていることが確認された。また、その際基板台に50～150 Vの適度なバイアスを印加することによって、より効率よく基板表面の清浄化が図られることも確認した。ここで真空槽102に導入するガスをメタンと水素の混合ガス（メタンガスの含有量1 vol%）に切り替えて、混合ガス圧30 Torr、基板温度800℃で連続的にダイヤモンド膜の堆積を行なった。その結果、得られた膜の結晶性はこのような処理を行わない場合と比較して、向上していることが確認された。

【0038】（実施例2）真空槽102に導入される水素ガスの分解方法として、マイクロ波の代わりにエキシマレーザ（10 W/cm² 相当）を用いた図2の装置によって、実施例1と同様の処理を行なった。尚、シリコン基板温度は850℃、水素ガス圧は30 Torrである。その結果、基板処理を行なうことにより、同様に得られる膜の結晶性の向上が見られた。

【0039】（実施例3）続いて図3の装置を用いて、熱による水素ガスの分解を行なった結果について述べる。先の実施例と同様に、まず真空ポンプ103によって槽内を十分に真空排気し、シリコン基板を所定の温度（850℃）まで加熱すると同時に、基板101の上方3 mmに設置されたフィラメント301も交流電源より電流を流すことによって、約2000℃に加熱されている。ガス導入口111より導入された水素ガス（圧力30 Torr）はこの加熱されたフィラメントによって分解し、基板上に反応性に富む水素ラジカル等の生成物を供給する。その結果、他の実施例と同様に基板表面の清浄

化が行なわれ、その上に堆積された膜の結晶性の改善が見られたことを確認した。

【0040】(実施例4) 以上の方法を複合的に行なうため、図4の装置を用いて電磁石110により磁場を印加し、この装置のレーザ光源201とマイクロ波発振器108を作動させてレーザとマイクロ波あるいはレーザと熱(フィラメント301により加熱)を複合的に水素ガスに作用させた結果、ガスの分解効率は上昇し、基板の清浄化を行なうための反応過程が促進されることを本発明者らは確認した。尚、水素ガス圧はそれぞれ 10^{-4} Torr及び30Torr、基板温度はいずれの場合も850℃、また熱をかける場合はフィラメント301の加熱温度は2000℃とした。

【0041】

【発明の効果】本発明方法によれば、基板表面は清浄化され、その上に堆積されるダイヤモンド膜は不純物や酸化膜などの影響を受けることがなく、結晶性の良いダイヤモンド薄膜の成長を行なうことが可能となる基板が提供できる。このことは結晶性の良いダイヤモンド薄膜を用いた様々なデバイスの作製の可能性を開いたことになる。

【0042】また、第2の発明の如く、真空槽内に導入した水素ガスに、電磁波を作用させることによって生じた水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒すことによって、同じ装置を用いて引き続いてプラズマCVD法などによるダイヤモンド薄膜の形成を行うことができ、また、熱により高温で変化を受けやすい基板を用いた場合に基板のダメージが少ない。

【0043】第3の発明の如く、真空槽内に導入した水素ガスに、熱を作用させることによって生じた水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒すことによって、同じ装置を用いて引き続いて熱CVD法などによるダイヤモンド薄膜の形成を行うことができる。

【0044】第4の発明の如く、真空槽内に導入した水素ガスに、電磁波及び熱を複合的に作用させることによって生じた水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒すことにより、水素ガスの分解効率が高められより効率良く水素ラジカルないしは水素イオンを発生させることが可能となる。

【0045】また、第5のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法の発明においては、電磁波としてマイクロ波

を用いているので、パワー密度が高く、水素ガスの分解効率が良好となる。

【0046】また、第6のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法の発明において、電磁波として光を用いているので、マイクロ波や熱に比べて基板の損傷などの影響をより少なくすることができる。

【0047】また、第7のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法の発明においては、水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒す際に、同時に磁場を印加するので、より効率良く水素ラジカルや水素イオンを発生させることができる。

【0048】また、前記第8のダイヤモンド薄膜堆積用基板の処理方法の発明においては、水素ラジカルないしは水素イオンを含む雰囲気中にダイヤモンド薄膜堆積用基板を晒す際に、同時に基板台に直流電圧を印加するので、特に発生した水素イオンが基板に効率良く照射される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例で用いた装置の概略図である。

【図2】本発明の別の一実施例で用いた装置の概略図である。

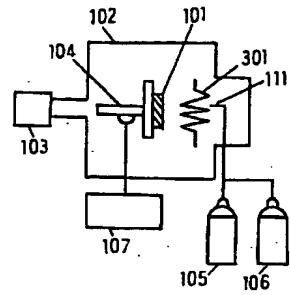
【図3】本発明の別の一実施例で用いた装置の概略図である。

【図4】本発明の別の一実施例で用いた装置の概略図である。

【符号の説明】

- 101 基板
- 102 真空槽
- 103 真空ポンプ
- 104 基板台
- 105 水素ボンベ
- 106 原料ガスボンベ
- 107 直流電源
- 108 マイクロ波発振器
- 109 導波管
- 110 電磁石
- 111 ガス導入口
- 112 窓
- 201 レーザ光源
- 202 光導入窓
- 301 フィラメント

【图3】

[illegible]